

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-146633

(P2003-146633A)

(43)公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51)Int.Cl.⁷

C 01 B 31/02
D 01 F 9/127

識別記号

101

F I

C 01 B 31/02
D 01 F 9/127

テ-マコ-ト^{*}(参考)

101 F 4 G 0 4 6
4 L 0 3 7

審査請求 有 請求項の数2 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願2001-351931(P2001-351931)

(71)出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(22)出願日

平成13年11月16日 (2001.11.16)

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 大嶋 哲

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
人産業技術総合研究所 つくばセンター内

(74)代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高温および低温域を有する反応管を用いるカーボンナノチューブの製造方法において、高温域反応管内壁付着炭素質物及び太径炭素纖維を円滑に除去するとともに、該低温域の反応管内壁に付着するカーボンナノチューブを回収する。

【解決手段】 1400~700°Cの高温域とその下流側に位置する700~100°Cの低温域を有する反応管内に、炭化水素、触媒金属有機錯体及びキャリヤー水素を供給して、該反応管の高温域において熱分解させカーボンナノチューブを製造後、該炭化水素及び該触媒金属有機錯体の該反応管への供給を停止、該反応管内へスクームを供給して、該反応管の高温域において、該スクームと該反応管の内壁に付着する炭素質物及び太径の炭素纖維とを反応、該炭素質物及び該太径の炭素纖維をガス化、かつ該ガス化終了後、該低温域の反応管の内壁付着カーボンナノチューブを該反応管内壁から剥離、該反応管から排出する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 温度1400～700℃の高温度帯域とその下流側に位置する温度700～100℃の低温度帯域を有する反応管内に、少なくとも炭化水素、触媒金属有機錯体及びキャリヤー水素を供給して、該反応管の高温度帯域において該触媒金属有機錯体及び該炭化水素を熱分解させてカーボンナノチューブを製造する工程の終了後、該炭化水素及び該触媒金属有機錯体の該反応管への供給を停止し、該反応管内ヘスチームを供給して、該反応管の高温度帯域において、該スチームと該反応管の内壁に付着する炭素質物及び太径の炭素繊維とを反応させて該炭素質物及び該太径の炭素繊維をガス化させ、該ガス化終了後、該低温度帯域の反応管の内壁に付着するカーボンナノチューブを該反応管内壁から剥離し、該反応管から排出させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 温度1400～700℃の高温度帯域とその下流側に位置する温度700～100℃の低温度帯域を有する反応管内に、少なくとも炭化水素、触媒金属有機錯体及びキャリヤー水素を供給して、該反応管の高温度帯域において該触媒金属有機錯体及び該炭化水素を熱分解させてカーボンナノチューブを製造する方法において、該低温度帯域の反応管内壁面に摩擦部材を連続的又は間欠的に接触させることにより、該反応管内壁へのカーボンナノチューブの堆積を防止しながらカーボンナノチューブを製造する工程と、該製造工程終了後、該炭化水素及び該触媒金属有機錯体の該反応管への供給を停止する工程と、該供給の停止後、該反応管内ヘスチームを供給して、該反応管の高温度帯域において、該スチームと該反応管の内壁に付着する炭素質物及び太径の炭素繊維とを反応させて該炭素質物及び該太径の炭素繊維をガス化させる工程と、該ガス化工程終了後、該低温度帯域の反応管の内壁に付着するカーボンナノチューブを該反応管内壁から剥離し、該反応管から排出させる工程を包含することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、カーボンナノチューブを大量に合成する方法として、約1200℃の反応管に水素、有機錯体、炭化水素等を供給し、有機錯体から生成した金属超微粒子を触媒として浮遊状態に保ち炭化水素を熱分解する流動気相成長法の研究が世界の各地で行われている。類似の合成法として気相成長炭素繊維（VGCF）を合成する方法が知られているが、この方法に関しては、特許公昭41-12091号、特許1532575号、特許1400271号、特許2778434号など

多数の特許がある。今日、炭素繊維は、反応管壁に原料炭化水素及び触媒プレカーサーを吹き付けて反応管の壁面に生成した炭素繊維を間欠的に搔き取る方法で直径0.1～0.2μmのものが製造されている（特許2778434号）。このように、反応管壁に生成したVGCFを搔き取ることによって生成物を抜き出すことが可能となる。また、反応管壁に付着した炭素質物を除去する方法として、反応を中断して反応管内の水素ガスを不活性ガスで置換し、不活性ガスで希釈した空気を用いて酸化・除去する方法がある（特開平8-60445号）。

【0003】カーボンナノチューブの合成においては、前記のように、水素流通下で触媒を浮遊状態に保ちながら炭化水素を熱分解する方法が知られているが、この方法では、生成したカーボンナノチューブは水素気流とともに流出する。しかし、反応管壁面には炭化水素の熱分解で生成した炭素質物が付着する。この炭素質物は、壁面からの伝熱の低下を引き起こし、長期の連続運転では反応管の閉塞を引き起す。また、時として、生成したカーボンナノチューブの一部はスムーズに反応管からの流出しないで、反応管内壁に付着する。反応管内壁に付着したカーボンナノチューブは、反応管内での滞留時間が長くなるために、直径の大きなカーボンナノチューブになる。これらの管壁に付着した炭素質物及び直径の大きなカーボンナノチューブ（太径の炭素繊維）は、水素気流とともに流出したカーボンナノチューブに混入するとチューブの大きさが不揃となつて品質が低下する。また、これらの管壁の炭素質物及び直径の大きなカーボンナノチューブは、反応管の高温の反応温度領域に存在し、約700～100℃となる反応管の低温部には存在しない。この低温部では高温部で生成したカーボンナノチューブの一部が壁面に付着するが、大部分は反応管から流出する。この低温部の壁面に付着したカーボンナノチューブは運転時間の経過に伴つて増加し、遂には、反応管壁を閉塞し、連続運転が不可能になる。このカーボンナノチューブは回収容器から回収されるカーボンナノチューブと同様の高品質のものであり、カーボンナノチューブとして回収すべき製品である。

【0004】このように、カーボンナノチューブの製造においては、その製品カーボンナノチューブは、高温反応温度部の管内壁に付着する炭素質物及び太径の炭素繊維から分離して回収することが、高品質のカーボンナノチューブを製造するために最も重要になる。

【0005】その解決策として、管内壁面に生成した炭素繊維を間欠的に搔き取る前記特許2778434号の方法では、製品カーボンナノチューブを、反応管壁面に付着した炭素質物や直径の大きなカーボンナノチューブとともに搔き出すために生成物の品質が悪くなる。また、反応管内壁に付着した炭素質物を除去する方法としての酸化して除去する特開平8-60445号の方法は

反応管内の水素ガスを不活性ガスで置換した後に不活性ガスで希釈した空気を吹込んで炭素質を酸化・除去した後に再度不活性ガスで反応管内を置換してから、水素を送入して反応を再開する必要がある。従って、この方法は酸素と水素とを取り扱う複雑な操作であり危険を伴うため、より簡単で操作の安全性の高い方法が求められる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高温度帯域と低温度帯域を有する反応管を用いるカーボンナノチューブの製造方法において、高温度帯域の反応管の内壁に付着する炭素質物及び太径の炭素纖維を円滑に除去するとともに、該低温度帯域の反応管内壁に付着するカーボンナノチューブの回収を可能にした方法を提供することをその課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、以下に示すカーボンナノチューブの製造方法が提供される。

(1) 温度1400～700℃の高温度帯域とその下流側に位置する温度700～100℃の低温度帯域を有する反応管内に、少なくとも炭化水素、触媒金属有機錯体及びキャリヤー水素を供給して、該反応管の高温度帯域において該触媒金属有機錯体及び該炭化水素を熱分解させてカーボンナノチューブを製造する工程の終了後、該炭化水素及び該触媒金属有機錯体の該反応管への供給を停止し、該反応管内へスチームを供給して、該反応管の高温度帯域において、該スチームと該反応管の内壁に付着する炭素質物及び太径の炭素纖維とを反応させて該炭素質物及び該太径の炭素纖維をガス化させ、該ガス化終了後、該低温度帯域の反応管の内壁に付着するカーボンナノチューブを該反応管内壁から剥離し、該反応管から排出させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

(2) 温度1400～700℃の高温度帯域とその下流側に位置する温度700～100℃の低温度帯域を有する反応管内に、少なくとも炭化水素、触媒金属有機錯体及びキャリヤー水素を供給して、該反応管の高温度帯域において該触媒金属有機錯体及び該炭化水素を熱分解させてカーボンナノチューブを製造する方法において、該低温度帯域の反応管内壁面に摩擦部材を連続的又は間欠的に接触させることにより、該反応管内壁へのカーボンナノチューブの堆積を防止しながらカーボンナノチューブを製造する工程と、該製造工程終了後、該炭化水素及び該触媒金属有機錯体の該反応管への供給を停止する工程と、該供給の停止後、該反応管内へスチームを供給して、該反応管の高温度帯域において、該スチームと該反応管の内壁に付着する炭素質物及び太径の炭素纖維とを反応させて該炭素質物及び該太径の炭素纖維をガス化さ

せる工程と、該ガス化工程終了後、該低温度帯域の反応管の内壁に付着するカーボンナノチューブを該反応管内壁から剥離し、該反応管から排出させる工程を包含することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【0008】

【発明の実施の形態】本明細書で言うカーボンナノチューブとは、その平均直径（外径）が1nm～50nmの範囲にあるカーボン中空纖維を意味する。一方、太径の炭素纖維とは、高温度帯域の反応管内壁に付着する中空炭素纖維を意味し、その直径（外径）は、通常、50nm以上、特に、100nm以上である。

【0009】本発明は、温度1400～700℃の高温度帯域（反応帯域）とその下流側に位置する温度700～100℃の低温度帯域を有する反応管内に、少なくとも炭化水素、触媒金属有機錯体及びキャリヤー水素を供給して、該反応管の高温度帯域において該触媒金属有機錯体及び該炭化水素を熱分解させてカーボンナノチューブを製造する工程を包含する。前記炭素原料として用いる炭化水素は特に制約されず、高温で炭素化されるものであればよい。このようなものには、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素；エチレン、プロピレン、ブテン、イソブテン等の不飽和炭化水素；アセチレン等のアセチレン系化合物；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等の芳香族炭化水素、これらの混合物（例えば、ナフサや軽油等）、灯油、重油等が含まれる。さらに、石炭液化油や石炭も含まれる。

【0010】前記触媒金属有機錯体は、特に制約されないが、加熱により気化するものが好ましい。この触媒金属有機錯体における触媒金属としては、従来公知の各種のものを用いることができ、特に制限されない。例えば、Fe、Co、Ni、Cu、Mo等が挙げられる。

【0011】次に、本発明を図面を参照して詳述する。図1は本発明の方法を実施する場合のフローシートの1例を示す。図中、1は気化器、2は反応管、3は第1加熱炉、4は第2加熱炉、5は第3加熱炉、6は捕集器、7はフィルター、8はヘッダーを示す。

【0012】図1に示すフローシートに従ってカーボンナノチューブを製造するには、ライン11から炭化水素（ベンゼン）、触媒金属有機錯体（フェロセン）及びイオウ化合物（チオフェン）を気化器1に導入する。また、この気化器1に対しては、キャリヤーガスとしての水素の一部を、ライン12、ライン13、マスフローコントローラ14及びライン15を通して導入する。気化器1は、ライン11を通して導入されるベンゼン、フェロセン及びチオフェンが気化するように、約100℃の温度に保持されている。また、ライン15を介して気化器1に供給される水素の温度は、約25℃である。気化器1で得られた気相混合物は、反応管2に供給されるが、この場合、温度約25℃の残部水素がライン18を

通って反応管2に導入され、前記気相混合物に混入される。

【0013】こうして得られるベンゼン、フェロセン、チオフェン及び水素からなる気相反応供給物は、反応管2内を、加熱炉3、4及び5により形成される反応帯域a、b及びcを通過する。反応帯域a、bの温度（平均温度）は、通常約1200°Cであり、高温度反応帯域を形成する。一方、反応帯域cの温度は550～650°Cで、低温度反応帯域を形成する。前記気相反応供給物は、その反応帯域a、bを通過するに際し、まず、フェロセンの熱分解による鉄超微粒子触媒の生成、つづいてベンゼンの熱分解とカーボンナノチューブの生成が起る。本発明においては、反応帯域は、複数（2～5、好ましくは2～4）の加熱炉から構成できる他、単一の加熱炉によって構成することもできる。

【0014】前記のようにして反応管2から得られるカーボンナノチューブと水素及び熱分解炭化水素ガスは、その捕集器6に導入され、ここに設置されているフィルター7により固体と気体とが分離される。即ち、水素及び熱分解炭化水素ガスは、フィルター7を通って外部へ排出されるが、この際に、その熱分解生成物中に含まれるカーボンナノチューブは、このフィルターによりガス中から分離される。カーボンナノチューブが分離された後の排ガスは、ライン19、三方バルブ20を通ってヘッダー8に導入された後、ライン21を通って排出される。ヘッダー8内には、その下部に水が充填されている。このヘッダーは、反応管内への空気の流入を防止する。反応管壁に付着した炭素質物の量は、供給した炭化水素等の炭素含有物の量に比例して増大するので、スチームの供給時間は管壁に付着した量（供給した炭化水素等の炭素含有物の量）に応じて変わる。供給時間の決定には、反応によって生成する一酸化炭素を質量分析計やガスクロマトグラフ等の分析機器で分析してモニターするのが最も有効な手段となる。

【0015】前記のようにしてカーボンナノチューブの



【0019】本発明においては、反応管の内壁に付着する炭素質物及び太径炭素纖維のガス化除去を終了した後、低温度帯域の反応管内壁に付着するカーボンナノチューブを管壁から剥離し、管内から外部へ排出させて回収する。

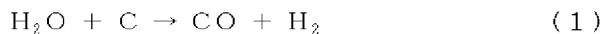
【0020】本発明者らの研究によれば、前記のように高温度帯域とその下流に位置する低温度帯域とを有する反応管の場合、その低温度帯域の反応管の内壁にはカーボンナノチューブが堆積することが確認されている。このカーボンナノチューブは高品質のものであり、カーボンナノチューブの収率向上の点からは、それを回収することが必要である。なお、低温帯域の反応管内壁に堆積するカーボンナノチューブは、これにスチームを接触させても、その反応管温度が低いために、実質的なガス化

製造を連続して実施していると、その高温度の反応帯域を構成する反応管の内壁に炭素質物が付着てくる。この炭素質物の付着は、壁面からの伝熱の低下を引き起こし、また、管閉塞の原因となる。また、この高温度反応帯域の反応管の内壁には、通常、太径の炭素纖維（直径の大きくなったカーボンナノチューブ）も付着する。

【0016】本発明においては、前記炭素質物及び太径炭素纖維を反応管から除去するために、その反応管を冷却することなく、その加熱された反応管の高温度反応帯域へスチーム（水）を供給する。この場合、キャリヤー水素の供給は停止せずに、反応管内への水素の供給は継続するのが好ましいが、その供給を停止し、不活性ガスを送入するすることもできる。一方、炭化水素及び触媒有機錯体の反応管内への供給は停止する。即ち、反応管内には、水素流通下でスチームのみを供給するのがよい。この場合の反応管の高温度帯域の温度は、通常、1400～700°C、好ましくは1000°C以上である。

【0017】反応管内へのスチームの供給は、反応管内へスチームを供給し得る方法であれば任意の方法で行うことができる。このような方法としては、例えば、図1において、ライン11を介して供給する方法や、別途反応管に配設したスチーム供給管を介して行う方法等がある。反応管内へスチームの供給量は、特に制約されないが、カーボンナノチューブ合成時の炭化水素の供給量の0.1～10倍、好ましくは0.5～5倍である。その供給時間は、管壁に付着する炭素質物及び太径炭素纖維の量に応じて適宜定める。

【0018】前記のようにして、加熱された反応管内へスチームを供給することにより、管壁に付着する炭素質物と太径炭素纖維をスチームと反応させてガス化除去することができる。この場合のスチームと炭素質物及び太径炭素纖維との反応は以下の反応式で示すことができる。



は起らず、カーボンナノチューブはその反応管内壁に堆積した状態が保持される。

【0021】反応管内壁に堆積したカーボンナノチューブの回収は、従来公知の方法によって行うことができる。例えば管内にスクラーペーを付設して、管壁に付着するカーボンナノチューブを搔き取る方法（特許2778434号）等により行うことができる。前記のようにして反応管内壁面に付着したカーボンナノチューブの回収後、反応管内に炭化水素及び触媒金属有機錯体を供給することにより、再びカーボンナノチューブの製造を開始することができる。

【0022】本発明において、低温度帯域の反応管内壁面に摩擦部材を連続的又は間欠的に接触させることにより、反応管内壁面に対するカーボンナノチューブの堆積

を防止することができる。この場合、摩擦部材とは、管内壁面に接触してその壁面を摩擦する部材を意味する。摩擦部材としては、回転円板、回転羽根、ら旋羽根、ら旋コイル等が挙げられる。その摩擦部材の動きは、回転の他、摺動であってもよい。図2に管内にら旋コイルSを配設した状態図を示す。このら旋コイルSは、その回転芯棒Tを介して回転するが、その回転に際しての芯棒の振れにより、そのコイルSが管内壁面に接触する。これにより、その管内壁面へのカーボンナノチューブの堆積が防止され、装置の長時間の連続運転が可能となる。

【0023】前記した低温度帶域の反応管内の壁面に摩擦部材を接触させるとときには、そのカーボンナノチューブの製造を停止する必要はなく、その製造工程を継続しながら、その管内へのカーボンナノチューブの堆積を防止することができる。この場合には、カーボンナノチューブの製造工程終了後に、前記した高温帶域の反応管内壁へ付着する炭素質物及び太径炭素纖維のスチームによるガス化を行えばよい。そのガス化終了後には、再びカーボンナノチューブの製造を開始することができる。

【0024】

【発明の効果】本発明によると、加熱条件下でカーボンナノチューブの生成時の副製物として反応管内壁に付着した炭素質物及び太径炭素纖維をその加熱条件を変更することなく、該反応管内にスチームを供給することによって、反応管内の炭素質物及び太径炭素纖維をスチームと反応させて、一酸化炭素や二酸化炭素に変換してガス化して反応管から排出除去することができる。この反応過程は吸熱反応であり、ガス置換をする必要もないため、酸化除去にくらべて安全である。本発明の場合、反応管の高温部分の管内壁に付着した炭素質物及び太径炭素纖維を除去した後に反応管内低温部の壁面に付着したカーボンナノチューブを回収することから、高温部の管内壁に付着した太径炭素纖維の製品カーボンナノチューブへの混入はなく製品の品質の低下を生じない。

【0025】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳述する。

【0026】実施例1

本実施例では図1に示した構造の装置を用いた。先ず、カーボンナノチューブの製造に先立ち、全系をアルゴンで十分置換した後、水素に置換して水素検知器で漏れないことを確認した。昇温操作は、再度アルゴンに置換した後に行つた。反応管2は内径26mm、外径30mm、長さ1000mmの石英管である。加熱炉は高さ600mmであり、3つのブロック(3、4、5)に分かれている。各ブロックは200mmであり、それぞれ温度の測定と制御が行える。本実施例では、加熱炉は上の2段3、4を1200℃に設定した。加熱炉5は通電しなかつたが、その温度は約550～650℃であった。昇温及び降温時は、安全のためアルゴンに置換し、アルゴン0.1L/mi nを流した。反応温度に到達後、ア

ルゴンを水素に切り替えた。反応原料は、ベンゼン：フェロセン：チオフェン=100：4：1の重量比の混合物からなり、この混合物をマイクロフィーダー(図示されず)で100℃に設定した気化器1に40μL/mi nを供給した。気化した反応原料は、マスフローコントローラー14から0.05L/mi nを気化器1へ供給して希釈した。反応管2には、さらにマスフローコントローラー17から0.75L/mi nの水素ガスを流した。マスフローコントローラー14と17との合計の水素流量は0.8L/mi nであった。反応管内a及びbで生成したカーボンナノチューブの大部分は反応管から水素気流によって反応管外へ排出する。水素気流によって反応器外へ排出されたカーボンナノチューブは回収容器9に設置したフィルター7で回収容器6からの流出を防止した。

【0027】前記反応管2内には、図2に示すように、攪拌子(ら旋コイル)Sを配置し、回転させた。この攪拌子の回転は、攪拌子の芯(回転軸)Tを回収容器6内に配置した磁石に取付け、この磁石を、その容器底の下に配置したマグネットスターで回転させることによって行った。前記攪拌子Sは、太さ0.65mmのニクロム線をコイル状に形成したものであり、そのコイルの外径は、反応管の内径よりも1～2mm程度小さくなるようにした。その回転数は約1000rpmとした。攪拌子の回転にともなって、その攪拌子の芯ぶれが起り、このため攪拌子が反応管内壁を擦るため、反応管内壁に付着したカーボンナノチューブが取り除かれ、生成したカーボンナノチューブの落下の様子が観察された。時々、回転数を変化させると、攪拌子に付着したカーボンナノチューブが遠心力で剥がれて回収容器に落ちるのも観測された。反応終了後、温度の低下を待つて、反応管を開放して内部を観察したところ、反応管内のa及びbの領域にもカーボンナノチューブの付着があった。これを走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、反応管のa及びbからのカーボンナノチューブは、反応管のcからのカーボンナノチューブに比べて明らかに大きいもので、低品質のものであった。反応管a、bには、炭素質物の付着も見られた。次に、再度、反応管を加熱炉に取り付けて、反応開始時と同様にアルゴンを流しながら1200℃まで昇温した。1200℃に到達後水素に切り替えてマイクロフィーダー5を介して150℃に設定した気化器1へ80μL/mi nの水を供給した。気化した水(スチーム)は、マスフローコントローラー14から0.05L/mi nの水素を気化器1へ供給して希釈した。反応管2へは、さらにマスフローコントローラー17から350L/mi nの水素を流した。このスチームの流通を15分間行った結果、反応管に付着した炭素質物及び太径炭素纖維は、完全にガス化除去された。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施する場合のフローシートの1例を

示す。

【図2】反応管内に摩擦部材として回転コイルを配設した状態図を示す。

【符号の説明】

1 気化器

2 反応管

3、4、5 加熱炉

6 捕集器

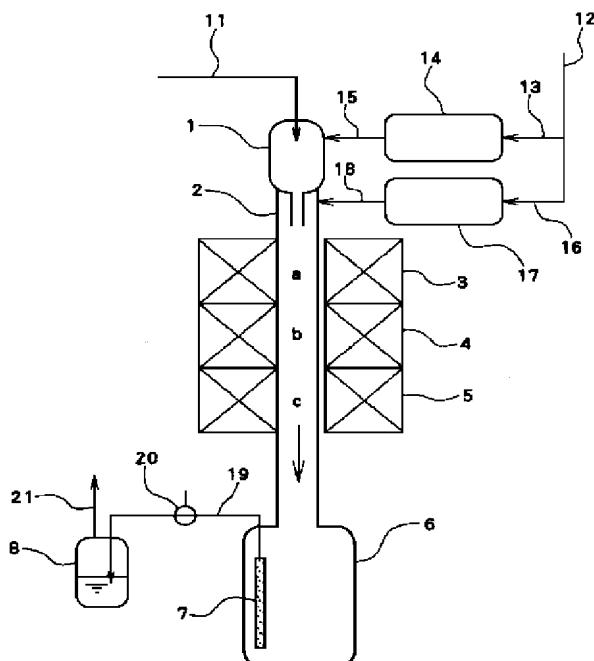
7 フィルター

8 ヘッダー

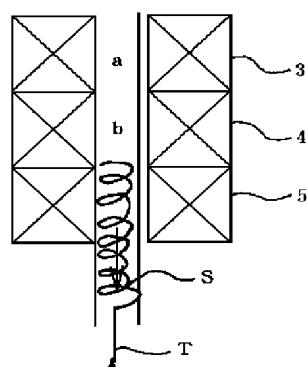
S 回転コイル

T 芯棒

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 湯村 守雄

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人
産業技術総合研究所 つくばセンター内

(72)発明者 吾郷 浩樹

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人
産業技術総合研究所 つくばセンター内

(72)発明者 森田 利夫

神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和
電工株式会社生産技術センター内

(72)発明者 井上 齊

神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和
電工株式会社生産技術センター内

Fターム(参考) 4G046 CA02 CC01 CC08 CC10

4L037 CS03 FA02 FA04 FA20 PA09

PA13 PA21 PA28 PC10 PC11